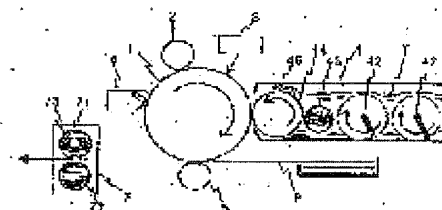


(11)Publication number : 2002-323785
(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(21)Application number : **2001-127296**
(22)Date of filing : **25.04.2001**

(71)Applicant : **MITSUBISHI CHEMICALS CORP**
(72)Inventor : **MITSUHASHI KAZUO
**ISHIKAWA TOMOKO
KURIHARA SHUNICHIRO****

SOLUTION: In the device for forming images equipped with at least a photoreceptor and a toner, the outermost layer of the photoreceptor contains a polysiloxane compound and aliphatic hydrocarbons having ≥ 10 carbon atoms. The toner has 3 to 8 μm volume average particle size DV and manufactured by a wet polymerization method. The device is used for the method for forming images.



[Date of request for examination]	17.08.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	13.03.2007
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	
[Date of registration]	
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2007-009997

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 09.04.2007

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-323785
(P2002-323785A)
(43)公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

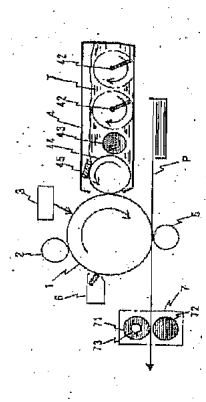
(51)Int.Cl. ⁷	G 0 3 G	9/08	識別記号	F I	チーフ・ド(参考)
			365	5/05	2H005
			101		2H068
			104		104B
			312	5/06	312
審査請求	未請求	請求項の全21 O L (全 17 頁)	最終頁に続く		

(21)出願番号	特開2001-127296(P2001-127296)	(71)出願人	00005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成13年4月28日(2001.4.25)	(72)発明者	三ツ橋 和夫 神奈川県横浜市青葉区鳴志町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(72)発明者	石川 智子 神奈川県横浜市青葉区鳴志町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
		(74)代理人	100103997 弁理士 長谷川 晴司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 画像形成装置及び画像形成方法

(57)【要約】
【課題】 高解像、高解像度の画像を得ることが出来る画像形成方法及び装置を提供する。
【解決手段】 少なくとも感光体及びトナーを備えた画像形成装置において、該感光体の最外層がポリシロキサン化合物及び炭素数10以上の脂肪族炭化水素を含有し、該トナーの体積平均粒径(Dv)が3〜8μmであり、複式重合法により製造されたものである画像形成装置、及びそれを用いる画像形成方法。



(2)

f

【特許請求の範囲】

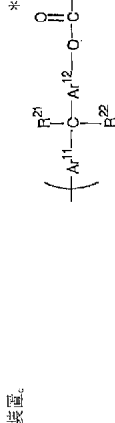
【請求項1】 少なくとも感光体及びトナーを備えた画像形成装置において、該感光体の最外層がポリシロキサン化合物を及び炭素数10以上の脂肪族炭化水素を含有し、該トナーが、体積平均粒径(Dv)が3〜8μmであり、複式重合法により製造されたものであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項2】 トナーの50%円形度が0.9〜1.1である、請求項1に記載の画像形成装置。但し、50%円形度とは、式：円形度=粒子投影面積と同じ面積の円の直径/粒子投影像の周長、より求められた値の50%における累積分布値に相当する。

【請求項3】 トナーの体積平均粒径(Dv)と個数平均粒径(Dn)との比(Dv/Dn)が、1〜1.3である、請求項1又は2に記載の画像形成装置。

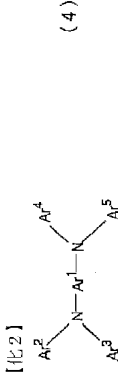
【請求項4】 トナーが、フロー式粒子分析装置による粒径0.6〜2.12μmの粒子の測定値(個数)が、全粒子個数の5%以下である、請求項1〜3のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項5】 トナーがワックスを1〜30%含有するものである、請求項1〜4のいずれかに記載の画像形成装置。



(一) 一般式(11)中、Ar¹及びAr²は各々独立して置換基を有していてもよいベンゼン環を表し、Xは置換基を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよいベンゼン環、置換基を有していてもよいナフタレン環、又は置換基を有していてもよいビフェニル環を表す。R²¹及びR²²は各々独立して置換基を有していてもよいアリアル基、置換基を有していてもよいシロキシル基、置換基を有していてもよいアリアルホルボキシ基を表し、R²¹及びR²²は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。

【請求項14】 電荷輸送層が下記一般式(4)で表される化合物を含有する、請求項10〜13のいずれかに記載の画像形成装置。



(一) 一般式(4)中、Ar¹は置換されていてもよいベンゼン環、置換基を有していてもよいナフタレン環、または置換基を有していてもよいビフェニル環を表し、Ar²〜Ar⁵は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族環を表す。

【請求項15】 電荷発生層が、オキシチタニウムフタ

【請求項6】 トナーが浮化重合/凝集法により得られたものである、請求項1〜5のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項7】 ワックスの融点が30〜100℃である、請求項5又は6に記載の画像形成装置。

【請求項8】 ポリシロキサン化合物中の炭素原子数(Nc)とケイ素原子数(Nsi)との比が、2〜10である、請求項1〜7のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項9】 ポリシロキサン化合物がジメチルポリシロキサンである、請求項1〜8に記載の画像形成装置。

【請求項10】 感光体が、導電性支持体上に少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とをこの順に積層してなるものである、請求項1〜9のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項11】 感光体の最外層が、電荷輸送層である、請求項10に記載の画像形成装置。

【請求項12】 電荷輸送層のバインダー樹脂がポリアリレートを含む、請求項11に記載の画像形成装置。

【請求項13】 ポリアリレートが、下記一般式(11)で表される構造単位を含む、請求項12に記載の画像形成装置。

【化1】



ロシニンを含有する、請求項10〜14のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項16】 少なくとも感光体、露光装置及びトナーを備えた画像形成装置を用いた画像形成方法において、該感光体の最外層が、ポリシロキサン化合物及び炭素数10以上の脂肪族炭化水素を含有し、該感光体に対して、露光装置によってデジタル露光を行って、感光体上に静電潜像を形成し、該静電潜像の現像において、複式重合法により製造された体積平均粒径(Dv)が3〜8μmであるトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項17】 露光装置によって、記録ドット密度が600ドット/インチ以上のデジタル露光を行う、請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項18】 電荷発生層が、オキシチタニウムフタロシニンを含有する、請求項16又は17に記載の画像形成方法。

【請求項19】 露光装置が、600〜850nmのレーザー光を発するものである、請求項16〜18のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 トナーの50%円形度が0.96〜0.995であり、クリーニング装置により感光体上の残存トナーを除去する工程を有さないものである、請求項16〜19のいずれかに記載の画像形成方法。

(3)

【請求項21】 トナーの50.0%円形度が0.92〜0.96であり、クリーニング装置により感光体上の残存トナーを除却する工程を有するものである、請求項16〜19のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、画像形成装置及び画像形成方法に関する。詳しくは、本発明はプリンターや電子写真式複写機及びファックスなどに好適な画像形成装置及び方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真感光体は、一般に、繰り返し静電写真サイクル動作に供され、このサイクル動作は、感光体の露出層を消耗させ、露出層の機械的および電気的特性の漸次的劣化をもたらす。例えば、繰り返しサイクル動作は、電荷輸送層、電荷発生層、オーバークーティング層のような感光体の最外層の露出面に悪影響を及ぼす。

【0003】 例えば、電荷輸送層が最外層である場合、磨耗による電荷輸送層厚の低下は、層を穿ち切る電場を増大させ、それによって暗電流を増大させ、像形成部材の電子写真動作寿命を短縮させる。電荷輸送層の厚さを増大させることによって像形成部材の消耗を補正する試みは、電場を減少を引起し、そのために、光電性能を低下させまたコピーのブリント上り品質を低下させる。このことは、その厚みの電荷輸送層を補正するのにかなり複雑な装置を必要とする。さらにまた、電荷輸送層が磨耗するにつれての電荷輸送層の厚さの変化により、感光体の電気特性が変化し、結果として、形成された像の品質を変化させる。このような課題に対し、感光体の最外層に特定の微粒子を含有させ、磨耗を低減させる試みが数多く為されており、例えば、最外層に金属微粒子を分散させるもの（特開昭57-154250号公報、特開昭59-223443号公報等）、酸化物微粒子を含有させるもの（特開昭62-250460号公報、特開昭63-91667号公報、特開昭63-118754号公報、特開平1-183666号公報等）、シリコン系樹脂微粒子を含有させるもの（特開平2-156246号公報、特開平5-224438号公報等）が開示されている。また、特開平10-171135号公報には、感光層にこれを構成する材料と相溶するシリコンオイルを、感光層を構成する材料との相溶性の限界を超えた量添加した電子写真感光体が開示されている。更に、特開平10-268545号公報等には、特定のポリシロキサン化合物を最外層に含有する電子写真感光体が開示されている。

【0004】 しかしながら、上記従来技術によっても、感光体の最外層表面の磨耗を低減する点での効果は必ずしも十分ではなく、上記課題を解決するには更なる改良が期待されている。また、近年では高精細画像への要求

4

が強くなってきており、これに対し、例えば、特開平3-37678号公報には、特定の電荷発生剤と小粒径トナーを用いた画像形成方法に係わる発明が開示されている。しかし、実際にはトナーが小粒径というだけでは上述の課題は必ずしも十分には解決されない。なぜなら、たとえ感光体上の静電画像が高精細であっても、この静電画像上にトナーが乗り、更に、感光体上のトナーが最終的に紙に転写される際にも画像を忠実に保持したままでなければ、結果として得られる画像が高精細とはならない。また、円形度が高いトナーは、ブレードクリーニング等の感光体のクリーニング装置によって、感光体から除去されない場合があり、また、粉砕トナーの場合には転写性が劣る傾向にあった。また、定着性能の向上を図ってトナー中のワックス含有量を高めた場合、ワックスによる感光体上へのフィルムングが起りやすく、高精細な画像形成に支障をきたす場合があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来の技術における上記課題を解決するためになされたものである。すなわち本発明の目的は、トナーの転写性が良好であり、感光体上へのワックスのフィルムングが少なく、かつ、細線再現性や階調性に優れた画像を得ることができる画像形成装置及び画像形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、特定の感光体及びトナーの組み合わせにより上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明の要旨は、少なくとも感光体及びトナーを備えた画像形成装置において、該感光体の最外層がポリシロキサン化合物及び炭素数10以上の脂肪族炭化水素を含有し、該トナーが、体積平均径(Dv)が3〜8μmであり、湿式重合法により製造されたものであることを特徴とする画像形成装置、に存する。

【0007】 また、本発明の別の要旨は、少なくとも感光体、露光装置及びトナーを備えた画像形成装置を用いた画像形成方法において、該感光体の最外層が、ポリシロキサンに化合物及び炭素数10以上の脂肪族炭化水素を含有し、該感光体に対し、該露光装置によってデジタル露光を行って、感光体上に静電画像を形成し、該静電画像の画像において、湿式重合法により製造された体積平均径径(Dv)が3〜8μmであるトナーを用いることを特徴とする画像形成方法、に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】 まず、本発明の画像形成方法及び、それを用いられる画像形成装置の概要を、フルカラー画像形成方法の一例である非磁性1成分系トナーを使用する電子写真記録装置について説明するが、本発明は、この一例に限定されるものではない。図1は本発明

(4)

に用いられる電子写真記録装置の一実施形態の要部構成の概略図であり、感光体1、帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5、クリーニング装置6及び定着装置7を有している。

【0009】 感光体1は、例えばアルミニウムなどの導電体により形成され、外周面に感光導電材料を塗布して感光層を形成したものである。感光体1の外周面に沿って帯電装置2、露光装置3、現像装置4、転写装置5及び、クリーニング装置6がそれぞれ配設されている。

【0010】 帯電装置2は、感光体1の表面を所定電位に均一帯電する。露光装置3は、感光体1の感光面にLED、レーザ光などで露光を行う。感光体1の感光面に静電画像を形成するものである。

【0011】 現像装置4は、アジテーター42、供給ローラー43、現像ローラー44、規制部材45からなり、その内部にトナーTを貯留している。また、必要に応じて、現像装置にはトナーを供給する補給装置（図示せず）を付帯させてもよく、補給装置にはボトル、カートリッジなどの容器からトナーを供給することができるのである。

【0012】 供給ローラー43は導電性スポンジ等からなるもので、現像ローラー44に当接している。現像ローラー44は、感光体1と供給ローラー43との間に配置されている。現像ローラー44は、感光体1及び供給ローラー43に各々当接している。供給ローラー43及び現像ローラー44は、回転駆動機構によって回転され、供給ローラー43は、貯留されているトナーを担持して、現像ローラー44に供給する。現像ローラー44は、供給ローラー43によって供給されるトナーを担持して感光体1の表面に接触させる。

【0013】 現像ローラー44は、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケルなどの金属ロール、又は金属ロールにシリコン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂などを被覆した樹脂ロールなどからなる。現像ロール表面は、必要に応じて平滑加工したり、粗面加工したりしてもよい。

【0014】 規制部材45は、シリコン樹脂やウレタン樹脂などの樹脂ブレード、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、真鍮、リン青銅などの金属ブレード、金属ブレードに樹脂を被覆したブレード等により形成されている。この規制部材45は、現像ローラー44に当接し、ばね等によって現像ローラー44側に所定の力で押圧（一般的にブレード線圧は5〜500g/cm）されておき、必要に応じてトナーとの摩擦帯電によりトナーに帯電を付与する機能を具備させてもよい。

【0015】 アジテーター42は、回転駆動機構によってそれぞれ回転されており、トナーを搬送するとともに、トナーを供給ローラー43側に搬送する。アジテータは、羽根形状、大きさ等を違えて複数設けてもよい。

【0016】 転写装置5は、感光体1に方向して配置さ

れた転写チャージャー、転写ローラー、転写ベルトなどよりなる。この転写装置5は、トナーの帯電電位とは逆極性で所定電圧値（転写電圧）を印加し、感光体1に形成されたトナー像を記録紙Pに転写するのである。

【0017】 クリーニング装置6は、ウレタン等のブレード、ファブラスシなどのクリーニング部材からなり、感光体1に付着している残留トナーをクリーニング部材で掻き落とし、残留トナーを回収するものである。

【0018】 定着装置7は、上部定着部材71と下部定着部材72とからなり、上部又は下部の定着部材の内部には加熱装置73を有している。定着部材はステンレス、アルミニウムなどの金属表面にシリコンを被覆した定着ロール、更にテフロン（登録商標）樹脂を被覆した定着ロール、定着シートの如く熱安定部材を使用した定着ロール、定着シートなどの如く熱安定部材を使用した定着ロール、更に、定着部材には離型性を向上させる為にシリコンオイル等の離型剤を供給してもよい。また、上部定着部材と下部定着部材にバネ等により強制的に圧力を加える機構としてもよい。

【0019】 用紙P上に転写されたトナーは、所定温度に加熱された上部定着部材71と下部定着部材72の間を通過する際、トナーが溶融状態まで加熱され、通過後冷却されて記録紙P上にトナーが定着される。

【0020】 以上のように構成された電子写真記録装置では、次のようにして画像の記録が行われる。即ち、まず感光体1の表面（感光面）は、帯電装置2によって所定の電位（例えば−600V）に帯電される。続いて、帯電されたものの感光体1の感光面に記録すべき画像に当って露光装置3によって露光し、感光面に静電画像を形成する。そして、その感光体1の感光面に形成された静電画像の現像を現像装置4で行う。

【0021】 現像装置4は、供給ローラー43により供給されるトナーを現像ブレード45により薄層化するとともに、所定の極性（ここでは感光体1の帯電電位と同極性であり、負極性）に帯電帯電させて、現像ローラー44に担持し、搬送して感光体1の表面に接触させる。

【0022】 現像ローラー44からいわずに反転現像法により感光体1の表面に静電画像に対応するトナー像が形成される。そしてこのトナー像は、転写装置5によって用紙Pに転写される。この後、感光体1の感光面は転写されずに残留しているトナーがクリーニング装置6で除去される。記録紙P上の転写後トナーは定着装置7を通過させて熱定着することで、最終的な画像が得られる。

【0023】 次に、本発明に用いられるトナーについて説明する。本発明に用いられるトナーは、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含み、必要に応じて、帯電制御剤、ワックス、その他の添加剤を含むことが出来る。また、本発明に用いられるトナーは、乳化成重／凝集法、懸濁重合法等の湿式重合法により製造される。中でも、本発明の好適な粒径分布を達成するために、乳化成重／凝集

50

(5)

7

法が好ましい。乳化重合／凝集法であれば、トナーの円形変も適宜制御できる利点もある。

【0024】トナーに用いられる結着樹脂は従来公知のものを含む広い範囲から選択される。好ましくは、スチレン-アクリル酸エステル系重合体、スチレン-メタクリル酸エステル系重合体、又はこれらの樹脂のアクリル酸共重合体等のスチレン系ポリマー、飽和もしくは不飽和ポリエステル系ポリマー、エポキシ系ポリマーを挙げることができる。また、上記結着樹脂は単独で使用する場合同じく、2種以上を併用することでもできる。乳化重合／凝集法で2種以上を併用する場合には、少なくとも重合／凝集法で重合成分とし、これに、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル等の少なくとも1種以上を共重合成分として用いるのが好ましい。

【0025】着色剤は無機顔料または有機顔料、有機染料のいずれでもよく、またはこれらの組み合わせでもよい。これらの具体的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジンイエロー、ローズベンガル、トリアルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料など、公知の任意の染料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカレートナーの場合にはイエローとしてベンジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染料、マゼンタとしてキナクリドン、モノアゾ系染料、シアンとしてフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。

【0026】これらの内、シアン着色剤としては、C、1、ビグメントブルー15；3、イエロー着色剤としてC、1、1、ビグメントイエロー74、C、1、1、ビグメントイエロー93、マゼンタ着色剤としては、C、1、1、ビグメントレッド238、C、1、1、ビグメントレッド269、C、1、1、ビグメントレッド57；1、C、1、1、ビグメントレッド48；2、C、1、1、ビグメントレッド122が好ましく用いられる。着色剤の添加量は、結着樹脂100重量部に対して2～2.5重量部の範囲が好ましい。

【0027】本発明に用いられるトナーには、帯電量、帯電安定化付与のため、荷電制御剤を添加してもよい。荷電制御剤としては、従来公知の化合物が使用される。例えば、ヒドロキシカルボン酸の金属錯体、アゾ化合物の金属錯体、ナフトール系化合物、ナフトール系化合物の金属化合物、ニグロシン系染料、第4級アニオン性塩及びこれらの混合物が挙げられる。荷電制御剤の添加量は結着樹脂100重量部に對し、0.1～5重量部の範囲が好ましい。

【0028】本発明に用いられるトナーには、定着ローラとの摩擦性の付与のため、ワックスを添加することが好ましい。ワックスとしては、離型性を有するものであ

8

ればいかなるものも使用可能である。具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス；パラフィンワックス；ペヘン酸ベンジル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス；水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス；ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン；アルキル基を有するシリコン；ステアリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の長鎖脂肪族アルコール；グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと長鎖脂肪酸とより得られる多価アルコール；カルボン酸エステル、または部分エステル；オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；低分子量ポリエステル等が例示される。

【0029】これらのワックスの中で定着性を改善するためには、ワックスの融点は30℃以上が好ましく、40℃以上が更に好ましく、50℃以上が特に好ましい。また、100℃以下が好ましく、90℃以下が更に好ましく、80℃以下が特に好ましく、融点が低すぎると定着後にワックスが表面に露出したつきを生じやすく、融点が高すぎると低温での定着性が劣る。また更に、ワックスの化合物量としては、高級脂肪酸エステル系ワックスが好ましい。高級脂肪酸エステル系ワックスとしては具体的に例えば、ペヘン酸ベンジル、ステアリン酸ステアリル、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル、モンタン酸グリセリド等の、炭素数15～30の脂肪酸と1～5価のアルコールとのエステルが好ましい。また、エステルを構成するアルコール成分としては、1価アルコールの場合は炭素数10～30のものが好ましく、多価アルコールの場合は炭素数3～10のものが好ましい。

【0030】上記ワックスは単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。また、トナーを定着する定着温度により、ワックス化合物の融点を適重選択することができる。トナー中のワックスの使用量は、通常、0.1～40%、好ましくは1～40%、更に好ましくは5～35%、特に好ましくは7～30%である。

【0031】次に、湿式重合法によるトナーの製造について説明する。乳化重合／凝集法では、重合体一次粒子の分散液に着色剤分散液、荷電制御剤分散液、ワックス分散液等を混合し、温度、塩濃度、pH等を適宜制御することによってこれを凝集しトナーを製造する。

【0032】湿式重合法に用いる乳化剤は、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤の中から選ばれる。カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド等があげられる。また、アニオン界

9

面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム等の脂肪族石けん、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等があげられる。さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレートエーテル、モノデカノールシロキサン、等があげられる。これらの界面活性剤の内、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩が好ましい。

【0033】懸濁重合法では、重合性単量体に着色剤、荷電制御剤、ワックス等を混合し、ディスパーザー等の分散機を用いて分散処理を行い、この分散処理後の単量体組成物を水相和性媒体の中で適当な攪拌機を用いてトナー粒徑に造粒し、その後重合性単量体を重合させてトナーを製造する。

【0034】懸濁安定剤を用いる場合には、重合後にトナーを乾燥淨することにより容易に除去できる、水中で中性又はアルカリ性を示すものを選ぶことが好ましい。さらに、粒徑分布の狭いトナーが得られるものを選ぶことが好ましい。これらを満足する懸濁安定剤としては、リン酸カルシウム、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの懸濁安定剤は、ワックス重合性単量体100重量部に対して通常1～10重量部使用することができる。

【0035】湿式重合法に用いられる重合開始剤としては、公知の重合開始剤を1種又は2種以上組み合わせ使用することができる。例えば、過硫酸カリウム、2，2'-アゾビスイソプロパノニトリル、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルペンタニトリル）、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド又はレドックス系開始剤などを使用することができる。これらの内、乳化重合／凝集法ではレドックス系開始剤が好ましく、懸濁重合法ではアゾ系開始剤が好ましい。上記方法によりトナーを製造した後に、ポリマー乳化液、着色剤分散液、荷電制御剤分散液、ワックス分散液等を添加し、トナー表面を被覆することにより、カプセル構造を持つトナーとしてもよい。

【0036】次に、本発明の好ましいトナーの製造法である乳化重合／凝集法について更に詳細に説明する。乳化重合／凝集法によりトナーを製造する場合、通常、重合工程、混合工程、凝集工程、熟成工程、洗浄・乾燥工程を有する。すなわち、乳化重合により得た重合体一次粒子を含む分散液に、着色剤、荷電制御剤、ワックス等の各粒子の分散液を混合し、この分散液中の一次粒子を凝集させて体積平均粒徑3～8μm程度の粒子凝集体と

(6)

10

し、必要に応じて、これに樹脂微粒子等を付着させ、必要に応じて、粒子凝集体あるいは樹脂微粒子が付着した粒子凝集体を凝着させ、こうして得られたトナー粒子を洗浄、乾燥して製品のトナー粒子を得る。

【0037】〇重合体一次粒子
乳化重合／凝集法に用いられる重合体一次粒子としては、好ましくはガラス転移温度（T_g）が40～80℃であり、平均粒徑は通常0.02～3μmのものである。この重合体一次粒子は、モノマーを乳化重合することにより得られる。

【0038】乳化重合をするに当たっては、逐次、プレンステッド酸性基（以下、単に酸性基ということがあり）を有するモノマーもしくはプレンステッド塩基性基（以下、単に塩基性基ということがあり）を有するモノマー、及び、プレンステッド酸性基又はプレンステッド塩基性基のいずれをも有さないモノマー（以下、その他のモノマー、ということがある）とを添加することにより重合を進行させる。この際、モノマー同士は別に追加してもよいし、予め混合のモノマーを混合しておいてから添加してもよい。更に、モノマー添加中にモノマー組成を変更することも可能である。また、モノマーはそのまま添加してもよいし、予加水や乳化剤などと混合、調整した乳化液として添加することもできる。乳化剤としては、市記の界面活性剤から1種又は2種以上の併用系が選択される。

【0039】上記プレンステッド酸性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマ酸、ケイ皮酸等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化ステレン等のスルホン酸基を有するモノマー、ビニルベンゼンホルンアミド等のスルホンアミド基を有するモノマー等があげられる。

【0040】また、プレンステッド塩基性基を有するモノマーとしては、アミノステレン等のアミノ基を有する芳香族ビニル化合物、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、等の重基含有複素環含有モノマー、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、等のアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル、等が挙げられる。

【0041】また、これも酸性基を有するモノマー及び塩基性基を有するモノマーは、それぞれ対イオンを伴って塩として存在しているもよい。このような、プレンステッド酸性基又はプレンステッド塩基性基を有するモノマーの重合体一次粒子を構成するモノマー混合物中の配合率は、好ましくは0.05重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、また、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。プレンステッド酸性基又はプレンステッド塩基性基を有するモノマーの内では、特にアクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。

【0042】その他のモノマーとしては、スチレン、

60

(7)

11

メタルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、
p-tertブチルスチレン、p-nnブチルスチレン、p-
nnニルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチ
ル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル
酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒド
ロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル
酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピ
ル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチ
ル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチ
ルヘキシル、等の(メタ)アクリル酸エステル、アクリ
ルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N、N-ジメ
チルアクリルアミド、N、N-ジプロピルアクリルアミ
ド、N、N-ジブチルアクリルアミド、アクリル酸アミ
ドを挙げることができる。この中で、スチレン、ブチル
アクリレート等が特に好ましい。

【0043】更に、重合体一次粒子に架橋樹脂を用いる
場合、上述のモノマーと共用される架橋剤としては、例
じカル重合性を有する多官能性モノマーが用いられ、例
えばジビニルベンゼン、ヘキサジオールジアクリレー
ト、エチレンジニールジメタクリレート、ジエチレン
グリコールジメタクリレート、ジエチレンジグリコールジ
アクリレート、トリエチレンジグリコールジアクリレ
ート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペ
ンチルグリコールアクリレート、ジアリルフタレート等
が挙げられる。また、反応性基をペンダントグループに
有するモノマー、例えばグリジメタルメタクリレート、メ
チローラルアクリルアミド、アココレイン等を用いること
が可能である。

【0044】好ましくはラジカル重合性の二官能性モノ
マーが好ましく、更に、ジビニルベンゼン、ヘキサンジ
オールジアクリレートが好ましい。このような、多官能
性モノマーのモノマー混合物中の配合率は、好ましくは
0、0.05重量%以上、更に好ましくは0、1重量%以
上、特に好ましくは0、3重量%以上であり、また、好
ましくは5重量%以下、更に好ましくは3重量%以下、
特に好ましくは1重量%以下である。

【0045】これらのモノマーは単独で、または混合し
て用いられるが、その際、重合体のガラス転移温度が4
0〜80℃となることが好ましい。ガラス転移温度が8
0℃を超えるような定着温度が高くなりすぎたり、OHP透
明性の悪化が問題となることがあり、一方重合体のガラ
ス転移温度が40℃未満の場合は、トナーの保存安定性
が悪くなる場合がある。

【0046】重合開始剤は、モノマー添加剤、添加と同
時、又は添加後のいずれの時期に重合系に添加してもよ
く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせてもよ
い。乳化重合に際しては、必要に応じて公知の連鎖移動
剤を使用することができるが、その様な連鎖移動剤の具
体的な例としては、tertブチルメタカブタン、2-メ
ルカブトエタノール、ジイソプロピルキサンテン、四

12

塩化炭素、トリクロロプロモメタン等があげられる。連
鎖移動剤は単独または2種或以上の併用でもよく、重合
性単量体に対して通常0〜5重量%用いられる。乳化重
合は、上記のモノマー類を水と混合し、重合開始剤の存
在下、重合するが、重合温度は通常50〜150℃、好
ましくは60〜120℃、更に好ましくは70〜100
℃である。

【0047】こうして得られた重合体一次粒子の体積平
均粒径は、通常0、02〜3μmの範囲であり、好まし
くは0、05〜3μm、更に好ましくは0、1〜2μm
であり、特に好ましくは0、1〜1μmである。なお、
平均粒径は、例えばpAを用いて測定することができ
る。粒径が0、02μmより小さくなると速度の制
御が困難となり好ましくない。また、3μmより大きい
と凝集して得られるトナー粒径が大きくなりやすく、粒
径3〜8μmのトナーを製造するには不適当である。

【0048】○着色剤

乳化電合/凝集法では、重合体一次粒子の分散液と着色
剤粒子を混合し、混合分散液とした後、これを凝集させ
て粒子凝集体とするが、着色剤は、乳化剤(前述の界面
活性剤)の存在下水中に乳化させエマルジョンの状態
で用いるのが好ましく、着色剤粒子の体積平均粒径とし
ては、0、01〜3μmが好ましい。着色剤の使用量
は、通常、重合体一次粒子100重量部に対して1〜2
5重量部、好ましくは3〜20重量部である。

【0049】○ワックス

乳化重合/凝集法において、ワックスは、予め乳化剤
(前記界面活性剤)の存在下に分散してエマルジョン化
したワックス微粒子分散液としたものを用いるのが好ま
しい。ワックスは、凝集工程に存在させるが、これに
は、ワックス微粒子分散液を重合体一次粒子及び着色剤
粒子と共に凝集させる場合と、ワックス微粒子分散液の存
在下にモノマーをシード乳化重合させてワックスを内包
した重合体一次粒子を作成し、これと着色剤粒とを凝集
させる場合とがある。このうち、ワックスをトナー中に
均一に分散させるには、ワックス微粒子分散液を上記の
重合体一次粒子の作製時、すなわちモノマーの重合時に
存在させるのが好ましい。

【0050】ワックス微粒子の平均粒径は、0、01〜
3μmが好ましく、さらに好ましくは0、1〜2μm、
特に0、3〜1、5μmのものも好適に用いられる。な
お、平均粒径は、例えばボパール製LA-500を用い
て測定することができる。ワックスエマルジョンの平均
粒径が3μmより大きい場合には凝集時の速度制御が
困難となる傾向があり、また、エマルジョンの平均粒径
が0、01μmより小さい場合には、分散液を作製す
るのが困難である。

【0051】○荷電制御剤

乳化重合/凝集法において荷電制御剤を含有させる方法
として、重合体一次粒子を得る際に、荷電制御剤をワッ

(8)

13

クスと同時にシードとして用いたり、荷電制御剤をモノ
マー又はワックスに溶解又は分散させて用いたり、重合
体一次粒子及び着色剤と同時に荷電制御剤一次粒子を凝
集させて粒子凝集体を形成したり、重合体一次粒子及び
着色剤を凝集させて、ほぼトナーとして適当な粒径とな
った後に、荷電制御剤一次粒子を加えて凝集させるとな
らできる。この場合、荷電制御剤も乳化剤(前述の界面
活性剤)を用いて水中で分散し、平均粒径0、01〜3
μmのエマルジョン(荷電制御剤一次粒子)として使用
することが好ましい。

【0052】○混合工程

上記製造法の凝集工程においては、上述の、重合体一次
粒子、着色剤粒子、必要に応じて荷電制御剤、ワックス
などの配合成分の粒子は、同時にあるいは逐次に混合し
て分散するが、予めそれぞれ成分の分散液、即ち、重
合体一次粒子分散液、着色剤粒子分散液、必要に応じ荷
電制御剤分散液、ワックス微粒子分散液を作製してお
き、これらを混合して混合分散液を得ることが好まし
い。また、ワックスは、重合体一次粒子に内包された
もの、すなわち、ワックスをシードとして乳化重合した
重合体一次粒子を用いることにより、トナーに含有させ
ることが好ましく、この場合は、重合体一次粒子に内包
化されたワックスと、内包化されていないワックス微粒
子を用いて用いることができるが、更に好ましくは、
実質的に全量のワックスを重合体一次粒子に内包され
た形で用いるものである。

【0053】○凝集工程

上記の粒子の混合分散液を凝集工程で凝集して粒子凝
集体を作成するが、この凝集工程においては、1) 加熱
して凝集を行う方法、2) 電解質を加えて凝集を行う方
法とがある。

【0054】加熱して凝集を行う場合に、凝集温度とし
て具体的には、50℃〜Tgの温度範囲(但し、Tgは
重合体一次粒子のガラス転移温度)であり、Tg-10
℃〜Tg-5℃の範囲が好ましい。上記温度範囲であれ
ば、電解質を用いることなく好ましいトナー粒径に凝集
させることができる。また、加熱して凝集を行う場合、
凝集工程に引き続いて熱処理工程を行う場合には、凝集工
程と熱処理工程が連続的に行われ、その境界は曖昧となる
場合があるが、Tg-20℃〜Tgの温度範囲に少なく
とも30分間保持する工程があれば、これを凝集工程と
みなすこととする。凝集温度は所定の温度で少なくとも
30分保持することにより所定の粒径のトナー粒子とす
ることが好ましい。所定の温度では一定速度で昇温し
てもよいし、段階的に昇温してもよい。保持時間は、T
g-20℃〜Tgの範囲で30分以上8時間以下が好ま
しく、1時間以上4時間以下が更に好ましい。このよう
にするることによって、小粒径であり、粒度分布のシャ
ープなトナーを得ることが出来る。

【0055】また、混合分散液に電解質を添加して凝集

14

を行う場合の電解質としては、有機塩、無機塩のいずれ
でもよいが、好ましくは1価あるいは2価以上の多価の
金属塩が好ましく用いられる。具体的には、NaCl、
KCl、LiCl、Na2SO4、K2SO4、Li2S
O4、MgCl2、CaCl2、MgSO4、CaSO4、
ZnSO4、Al2(SO4)3、Fe2(SO4)3、CH3
COONa、C6H5SO3Na等が挙げられる。

【0056】電解質の添加量は、電解質の種類によつて
も異なるが、通常は混合分散液の固形成分100重量部
に対して、0、05〜25重量部が用いられる。好まし
くは0、1〜15重量部、更に好ましくは0、1〜10
重量部である。電解質添加量が上記範囲より著しく少
ない場合には、凝集反応の進行が遅くなり、凝集反応後も
1μm以下の微粉が残ったり、得られた粒子凝集体の平
均粒径が3μm以下となるなどの問題を生じる傾向にあ
る。また、電解質添加量が上記範囲より著しく多い場合
には、急速で制御の困難な凝集となりやすく、得られた
粒子凝集体の中に25μm以上の粗粉が混じったり、凝
集体の形状がいびつで不定形のものになるなどの問題を
生じる傾向にある。また、濃混合分散液に電解質を加えて
凝集を行う場合には、凝集温度は5℃〜Tgの温度範囲
が好ましい。

【0057】○その他の配合成分

次に、本発明においては、上述の凝集処理後の粒子凝集
体表面に、必要に応じて樹脂微粒子を被覆(付着又は固
着)してトナー粒子を形成するのが好ましい。なお、上
述した荷電制御剤を凝集処理後に加える場合には、粒子
凝集体を含む分散液に荷電制御剤を加えた後、樹脂微粒
子を加えてよい。

【0058】この樹脂微粒子は、乳化剤(前述の界面活
性剤)により水または水を主体とする液中に分散してエ
マルジョンとして用いるが、トナーの最外層に用いる樹
脂微粒子は、ワックスを含まないものが好ましい。樹脂
微粒子としては、好ましくは体積平均粒径が0、02〜
3μm、更に好ましくは0、05〜1、5μmであつ
て、前述の重合体一次粒子に用いられるモノマーと同様
なモノマーを重合して得られたもの等を用いることがで
きる。粒子凝集体に樹脂微粒子を被覆してトナーを形成
する場合、樹脂微粒子に用いられる樹脂は、架橋されて
いるものが好ましい。

【0059】○熱成工程

乳化重合/凝集法においては、凝集で得られた粒子凝集
体(トナー粒子)の安定性を増すためにTg+20℃〜
Tg+80℃(但し、Tgは重合体一次粒子のガラス転
移温度)の範囲で凝集した粒子間の融着を起こす熱成工
程を加えることが好ましい。また、この熱成工程では上
記の温度範囲に1時間以上保持するのが好ましい。熱成
工程を加えることにより、トナー粒子の形状も球状に近
いものとすることができ、形状制御も可能になる。この
熱成工程は、通常1時間から24時間であり、好ましく

(9)

15

は1時間から10時間である。熟成工程前の粒子凝集体は、一次粒子の静電的あるいはその他の物理凝集による集合体であると考えられるが、熟成工程後は、粒子凝集体を構成する集合体一次粒子は、互いに融着しており、好ましくはほぼ球形となっている。なお、この様なトナーの製造方法によれば、一次粒子が凝集した状態の葡萄型、融着が半ばまで進んだジャガイモ型、更に融着が進んだ球状等、目的に応じて様々な形状のトナーを製造することができ。

【0060】C洗淨 乾燥工程

上記の各工程を経るにより得た粒子凝集体は、公知の方法に従って固液分離し、粒子凝集体を回収し、次いで、これを必要に応じて洗浄した後、乾燥することにより目的とするトナー粒子を得ることができる。このようにして、体積平均粒径が3〜8μmと比較的小粒径のトナーを製造することができる。しかもこうして得られたトナーは、粒度分布がシャープで、高面質及び高速化を達成するための静電荷電使用トナーとして適したものである。

【0061】本発明に用いられるトナーには、流動性や現像性を制御する為に公知の外添剤を添加してもよい。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア等の各種無機酸化粒子（必要に応じて疎水化処理する）、ビニル系重合体粒子等が使用できる。外添剤の添加量は、トナー粒子に対して0.05〜5重量部の範囲で好ましい。

【0062】本発明に用いられるトナーは、2成分現像剤、マグネサイト含有トナー等の磁性1成分現像剤、非磁性1成分現像剤に適用することができる。2成分現像剤として用いる場合には、トナーと混合して現像剤を形成するキャリアアとしては、公知の炭粉系、フェライト系、マグネサイト系キャリア等の磁性物質または、それらの表面に樹脂コーティングを施したものと磁性樹脂キャリアを用いることができる。

【0063】キャリアの炭質樹脂としては、一般的に知られているスチレン系樹脂、アクリル樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、シリコン系樹脂、変性シリコン系樹脂、フッ素系樹脂等が利用できるが、これらに限定されるものではない。キャリアの平均粒径は、特に制限はないが10〜200μmの平均粒径を有するものが好ましい。これらのキャリアは、トナー1重量部に対して5〜100重量部使用するのが好ましい。

【0064】トナーの粒子径を測定する方法としては、市販の粒子径測定装置を用いることができるが、典型的にはベックマン・コルター株式会社製の精密粒度分布測定装置コールター・カウンター マルチサイザー11が用いられる。本発明に用いられるトナーは、体積平均粒径(Dv)が3〜8μmである。体積平均粒径は4〜8μmが好ましく、4〜7μmが更に好ましい。体積平均粒径が大きすぎると溶解像の画像形成に適さず、小さすぎると粉体としての取り扱いが困難となる。

16

【0065】トナーの円形度としては、50％円形度が0.9〜1であるものが好ましい。但し、50％円形度とは、典型的にはシスメックス社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2000にてトナーを測定し、式：円形度＝粒子投影面積と同じ面積の円の周長/粒子投影像の周長、より求められた値の50％における累積粒度分布値に相当する。50％円形度は0.92〜1であるものが更に好ましく、中でも、感光体上のトナーを除去する装置（クリーニング装置）を備えた画像形成装置に用いる場合には、50％円形度はクリーニング装置の面積に占め取りが容易となる0.92〜0.96であるものが特に好ましい。また、クリーニング装置を備えていない画像形成装置、例えば、トナーの転写性を高めることによってクリーニング装置を有さない装置を設ける場合には、50％円形度はトナーと感光体との接触点を最小限にできる0.96〜0.995であるものが特に好ましい。なお、画像形成装置がクリーニング装置を有するが、至が、感光体の耐久性その他の条件により適宜選択される。

【0066】本発明のトナーの好適な粒度分布を達成するためには、乳化成／凝集法が特に好ましい。粒度分布がシャープなトナーである方が、着色剤や電荷制御剤等がより均一に分布して帯電性が均一となり、高輝度な画像を形成するに有利である。具体的には、本発明の画像形成方法及び装置においては、体積平均粒径(Dv)と個数平均粒径(Dn)との関係が、 $1.0 \leq Dv/Dn \leq 1.3$ であるものが好ましく用いられる。Dv/Dnの値としては、1.25以下がより好ましく、1.20以下が更に好ましい。また、Dv/Dnの下限値は1であるが、これは、全ての粒径が等しいことを意味し、製造上困難であるので、1.03以上が好ましく、1.05以上が更に好ましい。

【0067】また、トナーは微細な粒子（微粒）が少ないのが好ましい。微細な粒子が少ない場合には、トナーの流動性が向上し、着色剤や電荷制御剤等が均一に分布して帯電性が均一となりやすい。微細な粒子を測定するには、例えば、シスメックス社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2000が好適に用いられる。本発明においては、フロー式粒子像分析装置による0.6〜2.1μmの粒子の測定値（図数）が全粒子数の15％以下であるトナーを用いるのが好ましい。これは、微細な粒子が一定量より少ないことを意味しているが、0.6〜2.12μmの粒子の数は10％以下が更に好ましく、5％以下が特に好ましい。また、該微細粒子の下限は特になく、全く存在しないのが最も好ましいが、それは製造上困難であり、通常0.5％以上であり、好ましくは1％以上である。

【0068】次に本発明で用いられる感光体について説明する。本発明に用いられる感光体は、導電性支持体上に、少なくとも感光層を有するものであり、感光層は電

(10)

17

荷電層と電荷輸送層とが積層された積層型感光体であるのが好ましい。電荷発生層と電荷輸送層は、通常は、電荷発生層の上に電荷輸送層が積層された構成をとるが、逆の構成でもよい。また、感光層の他に、接着層、ブロッキング層等の中間層や、保護層など、電気特性、機械特性の改良のための層を設けてもよい。導電性支持体としては周知の電圧導電体材料に採用されているものがいずれも使用できる。

【0069】導電性支持体としては周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。具体的には例えばアルミニウム、ステンレス、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属箔のラミネート物、蒸着物が挙げられる。更に、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電性物質を適量バインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管等が挙げられる。また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となったプラスチックのシートやドラムが挙げられる。また、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属化合物で導電処理したプラスチックフィルムやベルトが挙げられる。小型、高速の電子写真装置に用いられる場合には、導電性支持体はドラム状態のものが好ましく、その場合のドラム径としては通常10〜40mm、好ましくは13〜35mm、更に好ましくは16〜30mmである。また、小型の装置の場合は特に、13〜25mmが好ましい。カラー電子写真装置の場合であって、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの4色のトナーに対し、それぞれ感光体を用いる場合には、上記の小径ドラムが特に有利である。

【0070】導電性支持体と電荷発生層の間には、必要に応じてブロック層が設けられるが、ブロック層としては、アルマイド層または樹脂による下引き層（中間層ともいう）あるいはこれらを併用したものを用いられる。

【0071】導電性支持体上に下引き層を設ける場合には、バインダー樹脂としては、ポリビニルメチルエーテル、ポリN-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキッド、エポキシ共重合体、メチルセルロース、エチレニアクリル酸共重合体、カゼイン、ゼラチン、ポリエチレン、ポリエステル、フェノール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エポキシ樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリウレタン、ポリグルタミン酸、ポリアクリル酸、ポリアミド樹脂等の樹脂材料を用いることが出来る。

【0072】電荷発生層は、少なくともバインダー樹脂及び電荷発生剤を含んでいる。電荷発生剤としては、公知のものを用いるが、小型、高速、高感度の装置に適用するには、オキシチタニウムフタロシアニンが好ましく用いられる。電荷発生層に用いられるバインダー樹脂としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アク

18

リル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。オキシチタニウムフタロシアニンとバインダーポリマーとの割合は、特に制限はないが、一般には、オキシチタニウムフタロシアニン100重量部に対し、5〜500重量部、好ましくは20〜300重量部のバインダーポリマーを使用する。

【0073】電荷発生層の厚度は、0.05〜5μm、好ましくは0.1〜2μmである。電荷発生層から電荷キャリアが注入される。電荷輸送層は、キャリアの注入効率と移動効率の高い電荷輸送剤を含有する。

【0074】次に、本発明に用いられる感光体は、最外層にポリシロキサン化合物及び体素数10以上の脂肪族炭化水素を含有する。感光層上に保護層がある感光体では最外層が保護層となり、また、感光層に保護層を有さない感光体では最外層が感光層となる。更に、感光層が最外層の場合であって、感光層が電荷発生層と電荷輸送層との積層型であるときは、通常、電荷輸送層が最外層となる。以下に、本発明の好ましい実施態様として、感光層上に保護層がなく、感光層が電荷発生層と電荷輸送層との積層型である場合を例に、ポリシロキサン化合物を含有する電荷輸送層について説明する。

【0075】電荷輸送層は、少なくともバインダー、ポリシロキサン化合物、炭素数10以上の脂肪族炭化水素及び電荷輸送剤を含んでおり、これに、必要に応じて、酸化防止剤、増感剤、可塑剤、流動性付与剤、架橋剤等の各種添加剤が含まれていてもよい。

【0076】本発明に用いられるポリシロキサン化合物は、通常、公知のポリシロキサンであればいづれも用いることができる。好ましいポリシロキサン化合物としては、炭素原子数(Nc)とケイ素原子数(Ns)との比(Nc/Ns)が、ポリシロキサン化合物全体として好ましくは2〜10であり、更に好ましくは2〜6であり、特に好ましくは2〜4である。Nc/Nsの値は、ケイ素原子上の置換基の炭素数に相関しており、例えば、ポリジメチルシロキサンの場合は、ほぼ2となる。炭素数の多い置換基の数が増すと従って値は大きくなり、また、ハロゲン原子、水酸基等の炭素を有しない置換基があると、場合によっては2より小さくなる。

【0077】なお、本発明に用いられるポリシロキサン化合物は異なる化合物の混合物でもよい。ここで、混合物を用いる場合には、Nc/Nsの値は、元素分析等によって混合物の平均値として求めることができる。なかでもジメチルシロキサンが特に好ましい化合物として挙げられる。また、下記一般式(1)、(2)又は(3)で表される構造単位を有するポリシロキサン化合物も好

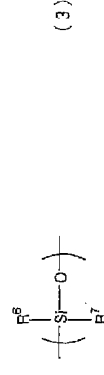
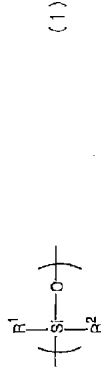
(11)

19

大きく用いられる。更にまた、複数のポリシロキサン化合物を混合して用いてもよい。

【0078】

【化3】



【0079】（一般式（1）中、R¹は置換基を有しているもよい炭化水素基を表し、R²は炭素数3以上の、置換基を有しているもよい炭化水素基を表す。一般式（2）中、R³は置換基を有しているもよい炭化水素基を表し、R⁴は炭素数1～3の2価の炭化水素基を表し、R⁵は炭素数3以上の置換基を有しているもよい炭化水素基を表す。また、一般式（3）中、R⁶は置換基を有しているもよい炭化水素基を表し、R⁷はカルボキシ基を表す。）

R¹、R³及びR⁶は置換基を有しているもよい炭化水素基を表すが、炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、炭素数1～3.0のアルキル基が更に好ましい。炭素数が3.0を超えると、バインダーとの相溶性が低下する傾向にある。

【0080】R²は炭素数3以上の、置換基を有しているもよい炭化水素基を表すが、炭化水素基としては炭素数5～3.0のアルキル基が好ましく、炭素数8～2.0のアルキル基が更に好ましい。炭素数が、上記範囲より大きいと、バインダーとの相溶性が低下する傾向にあり、上記範囲より小さいと、最外層の摩擦低減の効果が十分となる傾向にある。

【0081】また、R¹は炭素数1～3の2価の炭化水素基を表すが、炭素数1～3の2価のアルキレン基が好ましく、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、3-ジエチル基である。なかでも、メチレン基、エチレン基が更に好ましい。

【0082】また、R³は、炭素数3以上の、置換基を有しているもよい炭化水素基を表すが、炭化水素基としては、炭素数3～8のアルキル基が好ましく、中でも、インプロピルユニット [(CH₃)₂CH] またはターシャリーブチルユニット [(CH₃)₃C] を有するアルキル基が好ましい。また、R⁷はカルボキシ基を有

20

する1価の残基を表すが、好ましいものとしては例えば、-R⁸-COOH、-O-R⁸-COOH、-S-R⁸-COOH、-R⁸-O-R⁹-COOH、-R⁸-S-R⁹-COOH（但し、R⁸、R⁹は各々独立して炭素数1～6の炭化水素基を表す）等が挙げられる。ここで、R⁸、R⁹は炭素数1～3の脂肪族炭化水素基またはフェニル基が好ましい。

【0083】次に、上記ポリシロキサン化合物と併用されて本発明に用いられる炭素数10以上の脂肪族炭化水素としては、公知のものを使用でき、分枝状であっても、直鎖状であってもよく、複数の化合物の混合物でもよい。なかでも、炭素数16～100のもののが好ましく、炭素数20～60のもののがより好ましい。混合物の場合には炭素数16～100の化合物の割合が50%以上であるのが好ましく、80%以上であるものが更に好ましい。

【0084】電荷輸送剤としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリスチリルアントラセンのような複素環化合物や複合多環芳香族化合物を側鎖に有する高分子化合物、低分子化合物としては、ピラジン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール等の複素環化合物、トリフェニルメタンのようなトリアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、フェニルピリジン誘導体、ヒドラジン化合物などが挙げられ、特に、置換アミノ基やアルコキシ基のような電気供与性基、あるいはこれらの置換基を有する芳香族環が置換した電子供与性の大きい化合物が挙げられる。これらの内、下記一般式（4）で表される化合物が好ましい。

【0085】

【化4】



【0086】（一般式（4）中、A¹は置換されてもよいベンゼン環、置換基を有しているもよいナフタレン環、または炭素基を有しているもよいビフェニル環を表し、A²～A⁵は各々独立して、置換基を有しているもよい芳香族環を表す。）

一般式（4）中、A¹は置換基を有しているもよいベンゼン環、置換基を有しているもよいナフタレン環、または置換基を有しているもよいビフェニル環を表すが、これらのうち、置換基を有しているもよいビフェニル環が好ましい。また、置換基としては、ハロゲン原子、炭素数4以下のアルキル基、炭素数3以下のアルコキシ基、炭素数3以下のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基が好ましく、中でもメチル基、ブチル基、塩素原子が更に好ましい。但し、芳香族環として無置換のものが

(12)

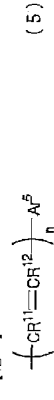
21

最も好ましい。

【0087】A¹～A⁵は各々独立して、置換基を有しているもよい芳香族環を表すが、芳香族環としては、芳香族炭化水素または芳香族炭素環のいずれでもよく、具体的にはベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ピリジン環、ピロール環、フラン環、チオフラン環、ペンゾフラン環、ベンゾチオフラン環等が挙げられる。これらの内、ベンゼン環、ナフタレン環、チオフラン環が好ましい。また、これら芳香族環上の置換基としては、ハロゲン原子、炭素数4以下のアルキル基、炭素数3以下のアルコキシ基、炭素数3以下のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、または下記一般式（5）で表される置換基が好ましい。

【0088】

【化5】

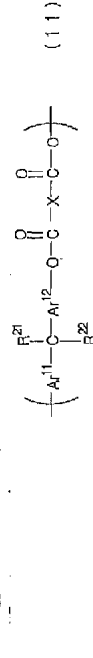
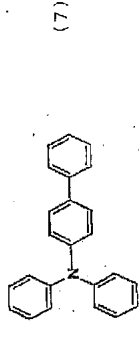
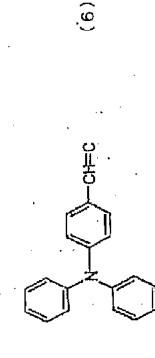


【0089】（一般式（5）中、A⁶はハロゲン原子またはアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表す。R¹¹、R¹²は各々独立して、水素原子またはメチル基を表す。nは1、2又は3を表す。）

また、電荷輸送剤としては、分子内に式（6）、式（7）、式（8）、式（9）、式（10）で表される原子団を有する化合物も好ましく用いられる。

【0090】

【化6】

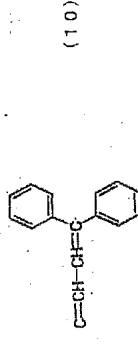
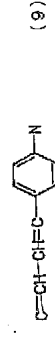
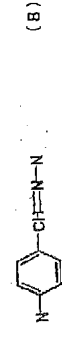


【0094】（一般式（11）中、Ar¹¹及びAr¹²は各々独立して置換基を有しているもよいベンゼン環を表し、Xは置換基を有しているもよい2価の脂肪族炭化水素基、置換基を有しているもよいベンゼン環、置換基を有しているもよいナフタレン環、又は置換基を有しているもよいビフェニル環を表す。R²¹及びR²²は各々独立して置換基を有しているもよいアリール基、置換基を有しているもよいアリロキシ基、置換基を有しているもよいアリールチオ基を表し、R²¹及びR²²は互いに

22

【0091】

【化7】



【0092】電荷輸送層に用いられるバインダーとしては、上記電荷輸送剤との相溶性が良く、熱硬化性にキヤリア移動媒体が結晶化したり、相分離したりすることのないポリマーが好ましく、それらの例としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ブタジエン等のビニル化合物の重合体及び共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサ이드、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのうち、ポリカーボネート樹脂またはポリアリレート樹脂が好ましく、ポリアリレート樹脂の場合には、ポリシロキサン化合物との相溶性が低い傾向にあるので、ポリシロキサン化合物と炭素数10以上の脂肪族炭化水素とを併用することが特に有効である。また、ポリアリレート樹脂を用いる場合には、飽和脂肪族炭化水素は、分岐状の炭素数が好ましく、中でも主鎖の炭素数よりも分岐数の炭素数が多いものが好ましい。ポリアリレートとしては、下記一般式（11）で表される構造単位を含むものが好ましい。

【0093】

【化8】

通称して環状構造を形成していてもよい。）
一般式（11）中、Ar¹¹及びAr¹²は各々独立して置換基を有しているもよいベンゼン環を表すが、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基、ハロゲン原子で置換された炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、アルキルチオ基が好ましく、これらの内、メチル基、クロロヘキシル基、フェニル基、アリル基が更に好ましい。また、Xはベンゼン環は無置換であるものも好ましい。また、X

(15)

28

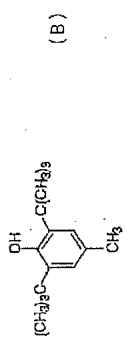
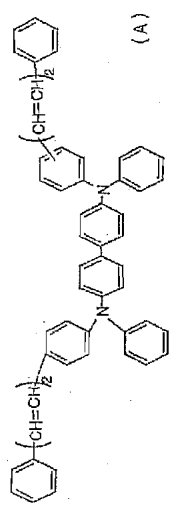
た。次いで、樹脂溶剤分液-1、硫酸アルミニウム水溶液（固形分として0.07部）の順に添加して30分保持し、30分かけて69℃に昇温した。15%ネオゲンSC水溶液（固形分として3.5部）を添加してから24分かけて98℃に昇温して2時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナーを得た。このトナー100部に対し、親水性の表面処理をしたシリカを2部混合後、現像用トナー（T2）を得た。

【0118】（トナーの評価-2）現像用トナー（T2）のコーターカウンタによる体積平均粒径は7.8μm、Dv/Dn=1.18であり、50%円形度は0.95であった。

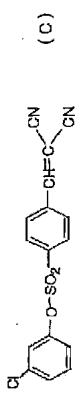
【0119】【感光体の製造-1】（電荷発生層の作製）β型オキシチタニウムフラトシアニン10部、ポリビニルピラロール（電気化学工業（株）製、商品名#6000-C）5部に1.2ジメトキシエタン500部を加え、サンドグラインドミルで*

【0120】【化9】

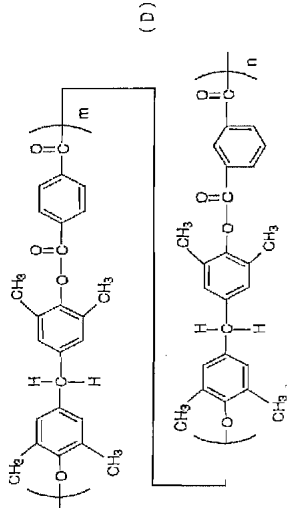
（電荷発生層の作製）β型オキシチタニウムフラトシアニン10部、ポリビニルピラロール（電気化学工業（株）製、商品名#6000-C）5部に1.2ジメトキシエタン500部を加え、サンドグラインドミルで*



【0121】※ ※ 【化10】



【0122】★ ★ 【化11】



(m:n=7:3)

【0123】【感光体の製造-2】感光体の製造 1に m おいて、Pro-surに代えて、分岐パラフィン（東洋ペ

(16)

29

ロライト社製 VYBAR260）0.15部及びポリジメチルシリコーン（信越シリコーン株式会社製、商品名 KF96）0.15部を用いたこと以外は感光体の製造-1と同様に感光体を作製した。この電子写真感光体をA2とする。

【0124】【感光体の製造-3】感光体の製造-2において、分岐パラフィンに代えて、直鎖パラフィン（東洋ペトロラト社製 PW400）0.15部を用いたこと以外は感光体の製造-2と同様に感光体を作製した。この電子写真感光体をA3とする。

【0125】【感光体の製造-4：比較感光体】感光体の製造-1において、Pro-surを配合しなかったこと以外は感光体の製造-1と同様に感光体を作製した。この電子写真感光体をB1とする。

【0126】【実施例1】電子写真感光体A1及びトナーT2をレーザープリンター（LP-1900：エプソン社製）に装着し、画像出しを行った。測定画像は白ベタから黒ベタまでを13段階に分割したうちの濃度13（黒ベタ、6（ハーフトーン1）、3（ハーフトーン2）の*

第1表

感光体	画像濃度	紙上のトナー濃度 (X1)	感光体上のトナー濃度 (X2)	転写率 (%)
実施例1 A1	13	1.74	0.26	91
	6	0.72	0.25	81
	3	0.34	0.18	70
比較例1 B1	13	1.43	0.47	78
	6	0.52	0.32	66
	3	0.26	0.25	52

【0130】【実施例2】感光体A1及びトナーT1を用いて、黒ベタ（濃度13）での画像出しを実施例1と同様に、転写率を算出した。転写率は93%であった。

【比較例2】感光体A1及びLP-1900純正の濃縮／粉砕法によるトナーを用いて、黒ベタ（濃度13）での画像出しを実施例1と同様に、転写率を算出した。転写率は89%であった。

【比較例3】感光体B1及びLP-1900純正の濃縮／粉砕法によるトナーを用いて、黒ベタ（濃度13）での画像出しを実施例1と同様に、転写率を算出した。転写率は88%であった。

【0131】実施例1、比較例1より、湿式重合法により製造されたトナーの転写率は、最外層に特定のポリシロキサンを配合した感光体を用いたものの方が高く、良好となる。実施例1、2、比較例2より、感光体が同じ場合には、混雑／粉砕法によるトナーよりも湿式重合法

により製造したトナーの方が転写率が高いことがわかる。また、実施例1と比較例1、比較例2と比較例3のそれぞれを比較することにより、湿式重合法により製造したトナーを用いた場合の方が、ポリシロキサン化合物及び脂肪族炭化水素を配合した最外層を有する感光体を用いた場合の転写率と、ポリシロキサン化合物及び脂肪族炭化水素を配合しない最外層を有する感光体を用いた場合の転写率との差が大きいくことがわかる。即ち、ポリシロキサン化合物及び脂肪族炭化水素を配合した最外層を有する感光体と、湿式重合法により製造したトナーとを組み合わせることににより転写率の効果を発揮することが示されている。

【0132】【実施例3】感光体A2及びトナーT1を用いて、実施例1と同様に画像出しを行うと、実施例1と同様な良好な転写率が得られた。

【実施例4】感光体A3及びトナーT1を用いて、実施例1と同様に画像出しを行うと、実施例1と同様な良好な

(17)

37

転写事が得られた。

【0133】

【発明の効果】上述したポリシキサン化合物及び炭素数10以上の脂肪族炭化水素を最外層に用いた感光体と、複式重合法で製造されたトナーとを用いることにより、転写仕が良好であり、感光体上へのトナーのフィルムングが少ない画像形成方法及び装置を提供することができ、また、本発明の装置及び方法により高解像、高解像率の画像を得ることができ、また、本発明は、小型、高速の画像形成装置に有利に適用できる。

【0134】

【図面の簡単な説明】

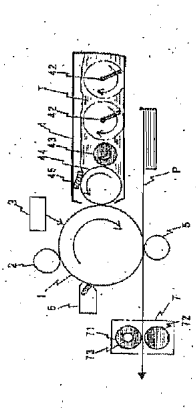
【図1】 本発明に用いられる画像形成装置の一例の概略図である。

【符号の説明】

32

- 1 感光体
- 2 帯電装置
- 3 露光装置
- 4 現像槽
- 5 転写装置
- 6 クリーニング装置
- 7 定着装置
- 42 アジテータ
- 43 供給ローラ
- 44 現像ローラ
- 45 規制部材
- 71 上部定着部材
- 72 下部定着部材
- T トナー
- P 記録紙

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)	
			G 0 3 G	3 7 1
G 0 3 G	5/06			3 8 4
	9/087			3 8 1
(72) 発明者	栗原 俊一郎	F ターム (参考)	2H005 AM15 AB03 AB06 CA14 DA07	
	神奈川県横浜市中区青葉区鶴巻田町1000番地		EA03 EA05 EA07	
	三菱化学株式会社横浜総合研究所内		2H068 AA13 AM14 AM19 AA20 AA37	
			BA02 BA12 BA39 BD27 BR32	
			BB54 FB07 FC01 FC05 FC15	